

25.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

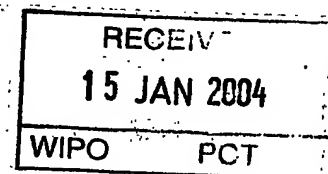
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 0 7 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 0 7 2 6]

出 願 人 三井金属鉱業株式会社
Applicant(s):

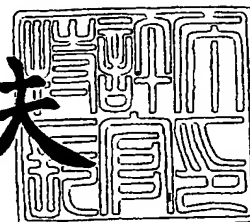


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 M0310
【提出日】 平成15年 8月 8日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 坂口 善樹
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 茂出木 暁宏
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 武者 信一
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 松島 智善
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 本田 仁彦
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 田口 丈雄
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
 【氏名】 安田 清隆
【特許出願人】
 【識別番号】 000006183
 【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 羽鳥 修
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013398
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9716025

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

Si 含有の粒子を含み、粒子全体の平均粒径 (D_{50}) が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、
前記 Si 含有の粒子は、酸素の濃度が 2.5 重量%未満で且つ最表面における Si の濃度が酸素の濃度の $1/2$ 超であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 2】

Ni、Cu、Co、Cr、Fe、Ag、Ti、Pt、W、Mo 及び Au からなる群から選択される少なくとも 1 種類以上の金属元素が、合計量で 5～50 重量%含まれているシリコン化合物からなる請求項 1 記載の非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 3】

請求項 1 記載の負極材料における Si 含有の粒子の表面が金属薄膜で被覆されていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 4】

前記金属薄膜の膜厚が $0.005 \sim 4 \mu\text{m}$ である請求項 3 記載の非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 5】

前記金属薄膜が、Ni、Cu、Co、Fe、Ag 若しくは Au の単体又はこれらの金属の 2 種以上の組み合わせからなる合金からなる請求項 3 又は 4 記載の非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項 6】

請求項 1 記載の負極材料の製造方法であって、Si を含む粒子を、エッチング液を用いてエッチングして該粒子の表面に存在する酸化物を除去することを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 7】

前記エッチング液が、HF、バッファード酸、 NH_4F 、KOH、NaOH、アンモニア又はヒドラジンの水溶液である請求項 6 記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 3 記載の負極材料の製造方法であって、Si を含む粒子を、エッチング液を用いてエッチングして該粒子の表面に存在する酸化物を除去し、次いで無電解めっきを行い該粒子の表面を金属薄膜で被覆することを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 9】

前記エッチング液が、HF、バッファード酸、 NH_4F 、KOH、NaOH、アンモニア又はヒドラジンの水溶液である請求項 8 記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 10】

有機溶媒からなる粉碎溶媒及び粉碎媒体を用いた湿式粉碎によって、Si を含む粒子の平均粒径 (D_{50}) を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ とした後、該粒子の表面に存在する酸化物を除去する請求項 6 又は 8 記載の製造方法。

【請求項 11】

乾式粉碎によって、Si を含む粒子の平均粒径 (D_{50}) を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ とした後、該粒子の表面に存在する酸化物を除去する請求項 6 又は 8 記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 又は 3 記載の負極材料を含む非水電解液二次電池用負極。

【請求項 13】

請求項 12 記載の非水電解液二次電池用負極を備えた非水電解液二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液二次電池用負極材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、多量のリチウムを吸蔵・放出できる非水電解液二次電池用負極材料に関する。また本発明は該負極材料を含む非水電解液二次電池用負極及び該負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、そのエネルギー密度が他の二次電池と比較して格段に高いことから、携帯電話やノートパソコンなどの電源として使用されている。近年、携帯用電気・電子機器の高性能化が急速に加速し、それらの消費電力も著しい増加傾向にある。そのような要求を満たすためには、電源用二次電池のさらなる高容量化が必須である。現状のリチウムイオン二次電池では、正極にリチウム含有酸化物が使用され、負極にリチウムイオンを結晶構造の層間内に貯蔵することのできる炭素系材料（グラファイト）が使用されている。現在の実用リチウム二次電池は、これらの材料の有する理論容量値に達しつつあり、高容量の新規電極材料の創出が期待されている。

【0003】

高容量を有する新規負極材料候補として、SnやSiをベースとした多くの金属間化合物の開発が精力的に進められている（特許文献1～5参照）。しかしながら、これらの化合物は充放電容量が大きいものの初期不可逆容量が大きく、また、充放電サイクル特性に乏しいという課題があり、未だ実用化に至っていない。

【0004】

【特許文献1】特開平10-312804号公報

【特許文献2】特開2001-243946号公報

【特許文献3】特開2001-297757号公報

【特許文献4】特開2001-307723号公報

【特許文献5】特開2002-260637号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って本発明は、前述した従来のSi系負極材料が有する不都合を解消し得る非水電解液二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、Si含有の粒子を含み、粒子全体の平均粒径（ D_{50} ）が $0.1 \sim 10 \mu m$ であり、

前記Si含有の粒子は、酸素の濃度が2.5重量%未満で且つ最表面におけるSiの濃度が酸素の濃度の $1/2$ 超であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料を提供することにより前記目的を達成したものである（以下、第1発明というときにはこの発明をいう）。

【0007】

また本発明は、前記負極材料におけるSi含有の粒子の表面が金属薄膜で被覆されていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料を提供することにより前記目的を達成したものである（以下、第2発明というときにはこの発明をいう）。

【0008】

更に本発明は前記負極材料を含む負極及び該負極を備えた非水電解液二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

微細粒子からなる本発明の負極材料を含む負極は、充放電を繰り返しても活物質粒子の微細化・微粉化の影響が少ない。その結果、充放電効率が改善され、また不可逆容量が低減し、充放電サイクル特性が向上する。また、負極材料における Si 含有粒子中の酸素含有量を低下させることによって、不可逆容量が低減し、また充放電効率が向上し、充放電サイクル特性が向上する。更に、粒子表面を金属薄膜で被覆すると電子伝導性が向上し、充放電サイクル特性が一層改善される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。先ず第1発明について説明する。本発明の負極材料は活物質として用いられるものであり、Si 含有粒子及び必要に応じ他の粒子を含んでいる（以下、本発明の負極材料を活物質粒子ともいう）。活物質粒子は、その平均粒径 (D_{50}) が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.8 \sim 5 \mu\text{m}$ である。つまり本発明の活物質粒子は小粒径の微細粒子である。小粒径の活物質粒子を用いることで、負極からの活物質粒子の脱落が起こりにくくなり、負極の長寿命化が可能となる。更に詳細には、活物質粒子は、リチウムの吸蔵・放出時に著しい体積変化を伴うため、次第に微結晶化あるいは微粉化する。それに起因してクラックが発生し、一部の活物質粒子の電気化学的接触が失われる。このことは、二次電池として重要な特性である「充放電サイクル特性」の低下の要因となる。そこで本発明では、当初から小粒径の微細粒子を負極に用いることにより、充放電時における粒子の更なる微粉化を抑制し、充放電サイクル特性を改善している。なお活物質粒子の平均粒径が前記の範囲の下限値未満となると、粒子の酸化が起こりやすくなる。またそのような微細粒子は製造コストが高いものとなる。活物質粒子の粒径は、レーザー回折散乱法、電子顕微鏡観察 (SEM観察) によって測定される。

【0011】

本発明の活物質粒子は小粒径でありその表面積が大きいことから、比較的大粒径の粒子（例えば数十 μm のもの）に比べて酸化されやすい。活物質粒子が酸化されることは、先に述べた「充放電サイクル特性」と同様に二次電池として重要な特性である「不可逆容量」増大の要因及び「充放電電流効率」低下の要因となる。具体的には、活物質粒子中に酸素が多量に含まれていると、電気化学的にインターカレートされたリチウムイオンが酸素原子と強固な結合を形成し、放電時にリチウムイオンが解離されなくなってしまう。従って、小粒径である本発明の活物質粒子は、比較的大粒径の粒子よりも厳密に酸素濃度を管理する必要がある。具体的には本発明の活物質粒子は、含有している酸素の濃度が 2.5 重量%未満となっており、好ましくは 1.5 重量%以下、更に好ましくは 1 重量%以下となっている。これに対して比較的大粒径の粒子は表面積が大きくないことから、酸化に対してそれほどシビアになる必要がない。活物質粒子に含まれる酸素の濃度は低ければ低いほど好ましい。勿論酸素を全く含まないことが最も好ましいが、活物質粒子の製造方法に鑑みると現在到達可能な酸素濃度の最低値は 0.005 重量%程度である。活物質粒子の酸素濃度は、測定対象試料の燃焼を伴うガス分析法によって測定される。

【0012】

活物質全体での含有酸素濃度が前記の値未満であるに加えて、本発明の活物質粒子は、粒子の最表面における Si の濃度が酸素の濃度の $1/2$ 超となっており、好ましくは $4/5$ 以上、更に好ましくは 10 以上となっている。不可逆容量の増大及び充放電電流効率の低下は、活物質粒子における最表面の酸素濃度に主として左右されることが本発明者らの検討の結果判明した。その理由は、最表面に存在する酸素は、二次電池の充電の際にリチウムと反応しやすく、電池の特性を劣化させる原因となるからである。そこで、粒子の最表面における Si の濃度と酸素の濃度との比率を前記のように規定したものである。活物質粒子における表面酸素濃度は X 線光電子分光分析装置 (ESCA) やオージェ電子分光分析装置 (AES) などを始めとする各種表面状態分析装置によって測定される。

【0013】

先に述べた通り、本発明の活物質粒子は Si 含有粒子を含むものである。具体的には、

例えばイ) シリコン単体の粒子、ロ) シリコンの粒子と炭素の粒子との混合粒子、ハ) シリコンの粒子と金属の粒子との混合粒子、ニ) シリコン及び金属の化合物粒子、ホ) シリコン及び金属の化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子などが挙げられる。これら各粒子はそれぞれ単独で或いはイ) ~ ホ) の2種類以上を適宜組み合わせ用いることができる。ロ)、ハ)、ニ) 及びホ) の粒子を用いると、イ) のシリコン単体の粒子を用いる場合に比べて、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質粒子の微粉化が一層抑制されるという利点がある。また、半導体であり電子伝導性の乏しいシリコンに電子伝導性を付与できるという利点がある。

【0014】

特に、活物質粒子がロ) の少なくともシリコンの粒子と炭素の粒子との混合粒子からなる場合には、サイクル寿命が向上すると共に負極容量が増加する。この理由は次の通りである。炭素、特に非水電解液二次電池用負極に用いられているグラファイトは、リチウムの吸脱蔵に寄与し、300 mA h/g程度の負極容量を有し、しかもリチウム吸蔵時の体積膨張が非常に小さいという特徴を持つ。一方、シリコンは、グラファイトの10倍以上である4200 mA h/g程度の負極容量を有するという特徴を持つ。反面シリコンは、リチウム吸蔵時の体積膨張がグラファイトの約4倍に達する。そこで、シリコンとグラファイトのような炭素とを所定の比率でメカニカルミリング法などを用い混合・粉碎して、粒径が約0.1~1 μ mの均質に混合された粉末とすると、リチウム吸蔵時のシリコンの体積膨張がグラファイトによって緩和されて、サイクル寿命が向上し、また1000~3000 mA h/g程度の負極容量が得られる。シリコンと炭素との混合比率は、シリコンの量が10~90重量%、特に30~70重量%、とりわけ30~50重量%であることが好ましい。一方、炭素の量は90~10重量%、特に70~30重量%、とりわけ70~50重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。なお、この混合粒子においては、シリコンカーバイドなどの化合物は形成されていない。

【0015】

活物質粒子がロ) の粒子からなる場合、該粒子は、シリコン及び炭素に加えて他の金属元素を含む、3種以上の元素の混合粒子であってもよい。金属元素としてはNi、Cu、Co、Cr、Fe、Ag、Ti、Pt、W、Mo及びAuからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。

【0016】

活物質粒子がハ) のシリコンの粒子と金属の粒子との混合粒子である場合、該混合粒子に含まれる金属としては、Ni、Cu、Co、Cr、Fe、Ag、Ti、Pt、W、Mo及びAuからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。これらの金属のうち、Cu、Ag、Ni、Coが好ましく、特に電子伝導性に優れ且つリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、Ag、Niを用いることが望ましい。また前記金属としてLiを用いると、負極活物質に予め金属リチウムが含まれることになり、不可逆容量の低減、充放電効率の向上、及び体積変化率の低減によるサイクル寿命向上等の利点が生ずるので好ましい。ハ) の混合粒子においては、シリコンの量が30~99.9重量%、特に50~95重量%、とりわけ75~95重量%であることが好ましい。一方、銅を始めとする金属は合計量で0.1~70重量%、特に5~50重量%、とりわけ5~30重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。

【0017】

ハ) の混合粒子は例えば次に述べる方法で製造することができる。まず、シリコン粒子及び銅を始めとする金属の金属粒子を混合し、粉碎機によってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行う。粉碎機としてはアトライター、ジェットミル、サイクロンミル、ペイントシェイカ、ファインミルなどを用いることができる。これらの粉碎機を用いた粉碎は乾式及び湿式のどちらでもよいが、小粒径化の観点からは湿式粉碎であることが好ましい。粉碎前のこれらの粒子の粒径は20~500 μ m程度であることが好ましい。粉碎機によ

る混合及び粉碎によってシリコンの粒子と前記金属の粒子とが均一に混ざり合った混合粒子が得られる。

【0018】

活物質粒子が、ニ) のシリコン及び金属の化合物粒子である場合、該化合物は、シリコン及び金属の合金を含み、1) シリコン及び金属の固溶体、2) シリコン及び金属の金属間化合物、或いは3) シリコン単相、金属単相、シリコン及び金属の固溶体、シリコン及び金属の金属間化合物のうちの二相以上の相からなる複合体の何れかである。前記金属としては、ハ) の混合粒子に含まれる金属と同様のものを用いることができる。ニ) の化合物粒子におけるシリコンと金属との組成は、ハ) の混合粒子と同様であることが好ましい。更に好ましい組成は、化合物粒子の製造方法に応じて適切な範囲が選択される。例えば、該化合物が、シリコン及び金属の二元系合金であり、該合金を後述する急冷法を用いて製造する場合、シリコンの量は40～90重量%であることが望ましい。一方、銅を始めとする金属の量は10～60重量%であることが好ましい。

【0019】

ニ) の化合物粒子が合金粒子である場合、該合金粒子は、例えば以下に説明する急冷法によって製造されることが、合金の結晶子が微細なサイズとなり且つ均質分散されることにより、微粉化が抑制され、電子伝導性が保持される点から好ましい。この急冷法においては、先ずシリコンと、銅を始めとする金属とを含む原料の溶湯を準備する。原料は高周波溶解によって溶湯となす。溶湯におけるシリコンと他の金属との割合は前述した範囲とする。溶湯の温度は1200～1500℃、特に1300～1450℃とすることが急冷条件との関係で好ましい。鑄型鑄造法を用いてこの溶湯から合金を得る。即ち、該溶湯を銅製又は鉄製の鑄型に流し込んで、急冷された合金のインゴットを得る。このインゴットを粉碎する。この鑄型鑄造法に代えてロール鑄造法を用いることもできる。即ち、溶湯を高速回転する銅製のロールにおける周面に対して射出する。ロールの回転速度は、溶湯を急冷させる観点から回転数500～4000rpm、特に1000～2000rpmとすることが好ましい。ロールの回転速度を周速で表す場合には、8～70m/sec、特に15～30m/secであることが好ましい。前述の範囲の温度の溶湯を、前述範囲の速度で回転するロールを用いて急冷することで、冷却速度は 10^2 K/sec以上、特に 10^3 K/sec以上という高速になる。射出された溶湯はロールにおいて急冷されて薄体となる。この薄体を粉碎する。この急冷法に代えて、ガスアトマイズ法を用い、1200～1500℃の溶湯に、アルゴンなどの不活性ガスを5～100atmの圧力で吹き付けて微粒化及び急冷して所望の粒子を得ることもできる。更に別法として、アーク溶解法やメカニカルミリングを用いることもできる。

【0020】

活物質粒子が、ホ) のシリコン及び金属の化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子である場合、該化合物粒子としては、先に述べたニ) の化合物粒子と同様の粒子を用いることができる。一方、金属の粒子としては、先に述べたハ) の混合粒子に用いられる金属の粒子と同様のものを用いることができる。化合物粒子に含まれる金属元素と、金属の粒子を構成する金属元素とは同種でも異種でもよい。特に、化合物粒子に含まれる金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であり、金属の粒子を構成する金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であると、負極中にこれらの金属のネットワーク構造が形成されやすくなる。その結果、電子伝導性の向上、活物質粒子の膨張収縮による脱落の防止等という有利な効果が奏されるので好ましい。この観点から、化合物粒子に含まれる金属元素と金属の粒子を構成する金属元素とは同種であることが好ましい。ホ) の活物質粒子は、先に述べたニ) の化合物粒子の製造方法と同様の方法によって先ず化合物粒子を得て、この化合物粒子と金属の粒子とを、先に述べたハ) の混合粒子の製造方法に従い混合することで得られる。化合物粒子中におけるシリコンと金属との割合は、先に述べたニ) の化合物粒子中における両者の割合と同様とすることが出来る。また化合物粒子と金属の粒子との割合は、先に述べたハ) の混合粒子におけるシリコンの粒子と金属の粒子との割合と同様とすることが出来る。これら以外でホ) の活物質粒子に関して特に説明しない点については、先に述べたハ) の

混合粒子又は二)の化合物粒子に関して詳述した説明が適宜適用される。何れの方法を用いる場合にも、酸素が混入しないような条件、例えば不活性ガス雰囲気下で粒子を製造することが好ましい。

【0021】

本発明の活物質粒子がイ)～ホ)の何れであっても、該活物質粒子は所定の粉碎方法によって前述の範囲の平均粒径となされる。粉碎方法としては、乾式粉碎法及び湿式粉碎法が代表的なものである。乾式粉碎法においては例えばジェットミルなどが用いられる。一方、湿式粉碎法においては、ヘキサンやアセトンなどの有機溶媒を用いた粉碎溶媒中に粒子を分散させ、アルミナビーズやジルコニアビーズなどの粉碎媒体を用いて粒子を粉碎する。

【0022】

この粉碎操作によって粒子が酸化される場合が多い。そこで本発明においては、粉碎操作後の粒子(この粒子の平均粒径 D_{50} は $0.1 \sim 10 \mu m$ となっている)を、エッチング液を用いてエッチングして該粒子の表面に存在する酸化物を除去することが好ましい。これによって、粒子全体の酸素濃度及び粒子最表面の酸素濃度を容易に前述した値以下とする。エッチング液としては、例えばHF、バッファード酸、 NH_4F 、 KOH 、 $NaOH$ 、アンモニア又はヒドラジンなどの水溶液が挙げられる。エッチングの程度は、エッチング液の種類や濃度、エッチング液の温度、エッチング時間などによって適宜制御できる。これにより、活物質粒子全体の酸素濃度及び粒子最表面の酸素濃度を容易に前述した範囲内とすることができる。但し、本工程において粒子表面の酸化物を完全に除去すべきではない。その理由は、酸化物を完全に除去された粒子は、大気に曝露されたときに急激に酸化されてしまうからである。そのため本工程では酸化物が適度に残留するようにエッチングの程度を調整することが好ましい。表面に酸化物が適度に残留している粒子は、エッチング後の該粒子の表面及び全体の酸素濃度を、大気に曝露された後でも概ね維持することができる。

【0023】

例えばHFでエッチングする場合、濃度1～50重量%程度のHF中に粒子を投入し、室温で液を5～30分間程度攪拌することで、粒子最表面の酸素濃度を所望のレベルまで低下させることができる。 KOH や $NaOH$ でエッチングする場合には、濃度1～40重量%程度の水溶液中に粒子を投入し、室温で液を5～120分間程度攪拌すればよい。アンモニアでエッチングする場合には、濃度1～20重量%程度の水溶液中に粒子を投入し、室温で液を5～60分間程度攪拌すればよい。 NH_4F でエッチングする場合には、濃度1～50重量%程度の水溶液中に粒子を投入し、室温で液を5～60分間程度攪拌すればよい。ヒドラジンでエッチングする場合には、濃度1～50重量%程度の水溶液中に粒子を投入し、室温で液を5～60分間程度攪拌すればよい。

【0024】

次に第2発明について説明する。なお、第2発明に関し特に説明しない点については、第1発明に関して詳述した説明が適宜適用される。第2発明の活物質粒子は、第1発明の活物質粒子におけるSi含有粒子の表面が金属薄膜で被覆されてなるものである。金属薄膜による被覆でSiの酸化が抑制され、不可逆容量の増大及び充放電電流効率の低下が効果的に防止される。

【0025】

Siの酸化を効果的に抑制する観点及びLiとSiとの反応を効率的に行う観点から、金属薄膜はその厚みが $0.005 \sim 4 \mu m$ 、特に $0.05 \sim 0.5 \mu m$ であることが好ましい。金属薄膜の厚みは例えばESCAやAESによって測定される。

【0026】

金属薄膜を構成する金属としては、リチウム形成能の低い金属を用いることが好ましい。そのような金属としては例えばNi、Cu、Co、Fe、Ag又はAuが用いられ、特に酸化防止の点から、Ni、Co、Ag、Auを用いることが好ましい。これらの金属はそれぞれ単体で又は2種以上の組み合わせからなる合金として用いることができる。

【0027】

第2発明の活物質粒子においては、金属薄膜とSi含有粒子との境界部における酸素濃度は、第1発明に関して説明した通り、Siの濃度が酸素の濃度の1/2超となっている。なお、金属薄膜とSi含有粒子との境界部は、第2発明の活物質粒子をAESによって分析し、金属薄膜を構成する金属の濃度が極小値となった部分と考える。

【0028】

活物質粒子の導電性を高める点からは、金属薄膜最表面の酸素濃度は低い方が好ましい。また、本発明の活物質粒子を用いて、後述する集電用表面層を有する負極を製造する場合に、該集電用表面層の製造効率が高まる点からも好ましい。

【0029】

第2発明の活物質粒子は好ましくは次の方法で製造される。まず、第1発明の活物質粒子の製造方法に従い、乾式粉碎法や湿式粉碎法によって粒子を所定の大きさに粉碎した後、該粒子の表面に存在する酸化物をエッチングにより除去する。エッチング後の粒子を十分に水洗し、次いで無電解めっき工程に付して、粒子表面に金属薄膜を被覆する。無電解めっきに先立ち、粒子表面に通常のセンシタイジング処理及びアクティベーション処理を施してもよい。無電解めっきの条件は、めっきする金属に応じて適宜適切に選択される。例えばNiめっきを行う場合の浴組成としては次のものが挙げられる。この場合、浴温は40～60℃程度とし、浴のpHは4～6程度とする。めっき時間は0.5～50分とする。

【0030】

・NiSO ₄ ・6H ₂ O	15～35g/l
・NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	10～30g/l
・Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	15～35g/l
・NaC ₃ H ₅ O ₂	5～15g/l

【0031】

活物質表面に形成される金属薄膜は粒子全体を完全に被覆していなくてもよい。例えば金属薄膜の厚さ方向に延びる多数の微細空隙が該金属薄膜に存在するように、該金属薄膜が粒子表面をほぼ均一に万遍なく被覆していてもよい。これにより、微細空隙を通じて電解液が活物質粒子の内部に到達するので、Si含有粒子が本来示す電気化学的反応を確実に起こすことができる。或いは、金属薄膜は粒子を島状に被覆していてもよい。

【0032】

次に、本発明（第1発明及び第2発明）の活物質粒子を含む負極について説明する。図1には本発明の負極の一実施形態が示されている。図1に示す負極1は、活物質粒子2を含む活物質層3と、該層の各面にそれぞれ配された一対の集電用表面層4a、4bとを備えている。

【0033】

集電用表面層4a、4bは、負極1における集電機能を担っている。また表面層4a、4bは、活物質層3に含まれる活物質粒子2がリチウムイオンを吸脱蔵することによる該活物質粒子2の膨張収縮に起因して脱落することを防止するためにも用いられている。表面層4a、4bは、非水電解液二次電池の集電体となり得る金属から構成されている。特にリチウム二次電池の集電体となり得る金属から構成されていることが好ましい。そのような金属としては例えば、リチウム化合物の形成能の低い金属材料が挙げられる。具体的には銅、ニッケル、鉄、コバルト又はこれらの金属の合金などが挙げられる。

【0034】

各表面層4a、4bは、従来の電極に用いられている集電体よりもその厚みが薄いものである。具体的には0.3～10μm程度、特に1～5μm程度の薄層であることが好ましい。これによって、負極全体に占める活物質の割合が相対的に高くなり、単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度を高めることができる。2つの表面層4a、4bは、それらの表面が負極1における最外面をなしている。負極1が電池に組み込まれた場合、2つの表面層4a、4bの表面は電解液と接する面となり電極反応に関与する。つま

り負極 1 では、表面層 4 a, 4 b が電極反応に関与すると共に集電機能を、更には活物質の脱落を防止する機能を兼ねている。

【0035】

各集電用表面層 4 a, 4 b には、該表面層 4 a, 4 b の厚さ方向へ延びる微細空隙 5 が多数形成されている。多数の微細空隙 5 のうちの一部は、表面層 4 a, 4 b の厚さ方向へ延び活物質層 3 にまで達している。微細空隙 5 が形成されていることで、非水電解液が活物質層へ十分に浸透することができ、活物質粒子 2 との反応が十分に起こる。微細空隙 5 は、表面層 4 a, 4 b を断面観察した場合にその幅が約 $0.1 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ 程度の微細なものである。微細であるものの、微細空隙 5 は非水電解液の浸透が可能な程度の幅を有している。尤も非水電解液は水系の電解液に比べて表面張力が小さいことから、微細空隙の幅が小さくても十分に浸透が可能である。

【0036】

活物質層 3 においては、集電用表面層 4 a, 4 b を構成する材料が活物質層 3 の厚み方向全域に亘って浸透していることが好ましい。そして浸透した該材料中に活物質粒子 2 が存在していることが好ましい。つまり活物質粒子 2 は負極の表面に露出しておらず表面層 4 a, 4 b の内部に包埋されていることが好ましい。これによって、活物質層 3 と表面層 4 a, 4 b との密着性が強固なものとなり、活物質の脱落が一層防止される。また活物質層 3 中に浸透した前記材料を通じて表面層 4 a, 4 b と活物質粒子 2 との間に電子伝導性が確保されるので、電氣的に孤立した活物質が生成すること、特に活物質層 3 の深部に電氣的に孤立した活物質が生成することが効果的に防止され、集電機能が保たれる。その結果、負極としての機能低下が抑えられる。更に負極の長寿命化も図られる。集電用表面層 4 a, 4 b を構成する材料は、活物質層 3 をその厚み方向に貫いており、両表面層とつながっていることが好ましい。それによって 2 つの表面層 4 a, 4 b は前記材料を通じて電氣的に導通することになり、負極全体としての電子伝導性が一層高くなる。つまり本実施形態の負極は、負極全体が一体として集電機能を有する。

【0037】

活物質層 3 の厚みは、負極全体に対する活物質の量の割合や活物質の粒径に応じて適宜調節することができる。一般には $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度である。

【0038】

負極全体に対する活物質の量が少なすぎると電池のエネルギー密度を十分に向上させにくく、逆に多すぎると活物質の脱落が起こりやすくなる傾向にある。これらを勘案すると、活物質の量は負極全体に対して好ましくは $5 \sim 80$ 重量%であり、更に好ましくは $10 \sim 50$ 重量%、一層好ましくは $20 \sim 50$ 重量%である。

【0039】

活物質層 3 における活物質粒子 2 の間には、表面層 4 a, 4 b の構成材料で完全に満たされているのではなく、該粒子間に空隙 6 が存在していることが好ましい（この空隙 6 は、集電用表面層に形成された微細空隙 5 とは異なるものであることに留意すべきである）。この空隙 6 の存在によって、活物質粒子 2 がリチウムを吸脱蔵して膨張収縮することに起因する応力が緩和される。この観点から、活物質層 3 における空隙 6 の割合は $5 \sim 30$ 体積%程度、特に $5 \sim 9$ 体積%程度であることが好ましい。空隙 6 の割合は、電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。

【0040】

活物質層 3 中には活物質粒子 2 に加えて導電性炭素材料や導電性金属材料 7 が含まれていることが好ましい。これによって負極に電子伝導性が一層付与される。この観点から活物質層中に含まれる導電性炭素材料や導電性金属材料 7 の量は $0.1 \sim 20$ 重量%、特に $1 \sim 10$ 重量%であることが好ましい。

【0041】

図 1 に示す負極 1 は、図 2 に示す方法で好適に製造される。先ず図 2 (a) に示すようにキャリア箔 10 を用意する。キャリア箔 10 の材質に特に制限はない。例えば銅箔を用いることができる。キャリア箔 1 は、本実施形態の負極を製造するための支持体として用

いられるものである。次に図 2 (b) に示すようにキャリア箔 10 の一面に薄い剥離層 11 を形成する。剥離層 11 の形成には、例えば特開平 11-317574 号公報の段落 [0037] ~ [0038] に記載の窒素含有化合物や硫黄含有化合物、特開 2001-140090 号公報の段落 [0020] ~ [0023] に記載の窒素含有化合物や硫黄含有化合物と銅微細粒との混合物などが挙げられる。

【0042】

剥離層 11 が形成されたら、図 2 (c) に示すように剥離層上に、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして一方の表面層 4a を形成する。引き続き、図 2 (d) に示すように表面層 4a 上に、活物質粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層 3 を形成する。スラリーは、活物質粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒などを含んでいる。

【0043】

スラリーの塗膜が乾燥して活物質層 3 が形成された後、図 2 (e) に示すように該活物質層 3 上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして他方の集電用表面層 4b を形成する。電解めっきの条件としては、例えば銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃度を 30 ~ 100 g/l、硫酸の濃度を 50 ~ 200 g/l、塩素の濃度を 30 ppm 以下とし、液温を 30 ~ 80℃、電流密度を 1 ~ 100 A/dm² とすればよい。ピロリン酸銅系溶液を用いる場合には、銅の濃度 2 ~ 50 g/l、ピロリン酸カリウムの濃度 100 ~ 700 g/l とし、液温を 30 ~ 60℃、pH を 8 ~ 12、電流密度を 1 ~ 10 A/dm² とすればよい。これらの電解条件を適宜調節することで、表面層 4b が形成される。また、表面層 4b を構成する材料が活物質層 3 の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層 4a, 4b が電氣的に導通するようになる。更に、表面層 4b 中に、先に述べた多数の微細空隙が容易に形成される。なお、表面層 4a の形成に関しても同様である。

【0044】

最後に、図 2 (f) に示すようにキャリア箔 10 を表面層 4a から剥離分離する。これによって負極 1 が得られる。なお、図 1 (f) では剥離層 11 がキャリア箔 10 側に残るように描かれているが、実際は剥離層 11 はその厚さや剥離処理剤の種類によってキャリア銅箔 10 側に残る場合もあれば、表面層 4a 側に残る場合もある。或いはこれら双方に残る場合もある。何れの場合であっても、剥離層 11 はその厚みが極めて薄いので、得られる負極の性能に何ら影響はない。

【0045】

図 1 に示す負極に代えて、図 3 に示す負極を用いることもできる。図 3 に示すように負極 1 は、厚さ方向の中央部に、芯材としての導電性金属箔層 8 を備えている。金属箔層 9 の各面には活物質層 3, 3 がそれぞれ形成されている。更に各活物質層 3, 3 を被覆する集電用表面層 4a, 4b がそれぞれ形成されている。

【0046】

各活物質層 3, 3 においては、集電用表面層 4a, 4b を構成する材料が各活物質層 3, 3 の厚み方向全域に亘ってそれぞれ浸透している。活物質粒子 2 は電極の表面に露出しておらず各表面層 4a, 4b の内部に包埋されている。各表面層 4a, 4b を構成する材料は、各活物質層 3, 3 をその厚み方向に貫いており金属箔層 8 とつながっている。それによって各表面層 4a, 4b は金属箔層 8 と電氣的に導通することになり、負極全体としての電子伝導性が一層高くなる。つまり本実施形態の負極も図 1 に示す負極と同様に、負極全体が一体として集電機能を有する。

【0047】

本実施形態における表面層 4a, 4b 及び活物質層 3, 3 の厚みは図 1 に示す場合と同様とすることができる。金属箔層 8 の厚みに関しては、負極全体の厚みを抑えてエネルギー密度を高める観点から、5 ~ 40 μm、特に 10 ~ 20 μm であることが好ましい。同様の観点から、負極全体の厚みは 10 ~ 100 μm、特に 20 ~ 60 μm であることが好ましい。

【0048】

本実施形態の負極の製造方法の概略を説明すると次の通りである。先ず金属箔層 8 の各面に活物質粒子 2 を含む導電性スラリーを塗布して活物質層 3, 3 をそれぞれ形成する。金属箔層 8 は予め製造しておいてもよく、或いは本実施形態の負極の製造工程における一工程としてインラインで製造されてもよい。金属箔層 8 がインラインで製造される場合、電解析出によって製造されることが好ましい。スラリーの塗膜が乾燥して活物質層 3, 3 が形成された後、該活物質層が形成された金属箔層 8 を、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該導電性材料による電解めっきを行い表面層 4 a, 4 b を形成する。この方法を用いることで、表面層 4 a, 4 b に多数の微細空隙を容易に形成することができる。また、表面層 4 a, 4 b を構成する導電性材料が活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して、両表面層が金属箔層 8 と電氣的に導通する。

【0049】

このようにして得られた負極は、公知の正極、セパレータ、非水系電解液と共に用いられて非水電解液二次電池となされる。正極は、正極活物質並びに必要により導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体に塗布、乾燥した後、ロール圧延、プレスし、さらに裁断、打ち抜きすることにより得られる。正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等の従来公知の正極活物質が用いられる。セパレーターとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレン又はポリプロピレン多孔質フィルム等が好ましく用いられる。非水電解液は、リチウム二次電池の場合、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。

【実施例】

【0050】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。特に断らない限り、「%」は「重量%」を示す。

【0051】

【実施例 1】

(1) 活物質粒子の製造

シリコン 80%、ニッケル 20% を含む 1400℃ の溶湯を、銅製の鋳型に流し込んで、急冷されたシリコン-ニッケル合金のインゴットを得た。このインゴットをジェットミルで粉碎し篩い分けして活物質粒子を得た。得られた活物質粒子を 20% の KOH 中に投入し、20 分間エッチングした。活物質粒子の平均粒径、総酸素濃度及び最表面 O/Si 比を表 1 に示す。

【0052】

(2) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

・前記 (1) で得られた活物質粒子	16%
・アセチレンブラック (粒径 0.1 μm)	2%
・結着剤 (ポリビニリデンフルオライド)	2%
・希釈溶媒 (N-メチルピロリドン)	80%

【0053】

(3) 第 1 の集電用表面層の形成

図 2 (b) に示すように、厚さ 35 μm のキャリア銅箔上に、カルボキシベンゾトリアゾールからなる剥離層を形成した。次いで図 2 (c) に示すように、剥離層上に Ni めっきを施して厚さ 3 μm の第 1 の集電用表面層を形成した。

【0054】

(4) 活物質層の形成

図2 (d) に示すように、第1の集電用表面層上にスラリーを塗工し乾燥させた。乾燥後の塗工厚みは $10\mu\text{m}$ であった。

【0055】

(5) 第2の集電用表面層の形成

図2 (e) に示すように、活物質層上にNiめっきを施して厚さ $3\mu\text{m}$ の第2の集電用表面層を形成した。

【0056】

(6) キャリア銅箔の剥離

図2 (f) に示すように、剥離層の部分においてキャリア銅箔を第1の集電用表面層から剥離した。これによって図1に示す構造の負極を得た。

【0057】

〔実施例2〕

エッチング液としてKOHに代えてHFを用いた以外は実施例1と同様にして活物質粒子を得た。HFの濃度は5%、エッチング時間は10分であった。その後は実施例1と同様にして負極を得た。

【0058】

〔実施例3〕

エッチング液としてKOHに代えて NH_4F を用いた以外は実施例1と同様にして活物質粒子を得た。 NH_4F の濃度は5%、エッチング時間は10分であった。その後は実施例1と同様にして負極を得た。

【0059】

〔実施例4〕

エッチング液としてKOHに代えてヒドラジンをを用いた以外は実施例1と同様にして活物質粒子を得た。ヒドラジンの濃度は1%、エッチング時間は60分であった。その後は実施例1と同様にして負極を得た。

【0060】

〔比較例1〕

Si単独の粒子を活物質粒子として用いる以外は実施例1と同様にして負極を得た。この粒子はエッチングされていない。

【0061】

〔実施例5及び6〕

実施例1で得られた活物質粒子をNiで無電解めっき処理してNi薄膜を形成した。Ni薄膜の厚みは表2に示す通りであった。その後は実施例1と同様にして負極を得た。無電解めっきの浴組成は以下の通りであった。

・ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 g/l
・ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g/l
・ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	25 g/l
・ $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	10 g/l

【0062】

〔実施例7及び8〕

実施例2で得られた活物質粒子をNiで無電解めっき処理してNi薄膜を形成した。Ni薄膜の厚みは表2に示す通りであった。その後は実施例1と同様にして負極を得た。無電解めっきの浴組成は実施例5と同様であった。

【0063】

〔実施例9〕

実施例8で得られた活物質粒子を用い、実施例1と同様の方法によってスラリーを調製した。調製されたスラリーを、厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の各面に塗工し乾燥させた。乾燥後の活物質層の厚みはそれぞれ $10\mu\text{m}$ であった。活物質層が形成された銅箔をNiめっき浴中に浸漬し、各活物質層上にNiを電解めっきした。これによって図3に示す構造の負極を得た。

【0064】

〔性能評価〕

各実施例で得られた負極を用いて、以下の通り非水電解液二次電池を作製した。以下の方法で最大放電容量及び50サイクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表1及び表2に示す。また、実施例5～9について、負極製造時における第2の集電用表面層形成の際のめっき電流効率を求めた。めっき電流効率は、活物質粒子の酸素濃度が低いほど100%に近づく。

【0065】

〔非水電解液二次電池の作製〕

対極として金属リチウムを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に非水電解液として LiPF_6 /エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液(1:1容量比)を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

【0066】

〔最大放電容量〕

放電容量の最大値を示す。単位は mAh/g である。

【0067】

〔50サイクル容量維持率〕

50サイクル容量維持率(%) = 50サイクル目の放電容量/最大放電容量 \times 100

【0068】

【表1】

	平均粒径 D50 μm	組成	酸素濃度		電極充放電特性	
			総酸素量/wt% ^{※1}	最表面O/Si比 ^{※2}	最大放電容量 mAh/g	50サイクル 容量維持率 %
実施例1	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	2500	95
実施例2	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	2500	97
実施例3	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	2500	97
実施例4	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	2500	95
比較例1	3.0	Si単独 ^{※3}	2.5	2.0	3500	75

※1 酸素ガス分析
 ※2 オージェ電子分光法
 ※3 エッチングなし

【0069】

【表 2】

	平均粒径D50 ^{※3} μm	組成	酸素濃度		金属被膜 厚み μm	めっき 電流効率 %	電極充放電特性	
			総酸素量/wt% ^{※1}	金属薄膜境界 O/Si比 ^{※2}			最大放電容量 mAh/g	50サイクル 容量維持率 %
実施例5	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	0.05	85	2500	96
実施例6	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	0.5	88	2500	97
実施例7	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	0.05	87	2500	98
実施例8	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	0.5	90	2500	98
実施例9 ^{※4}	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	0.5	90	2500	98

※1 酸素ガス分析

※2 オージェ電子分光法

※3 金属被膜で被覆する前の値

※4 図3に示す構造の負極を作製した

表1及び表2に示す結果から明らかなように、各実施例ともに最大放電容量が高く、また容量維持率も高いことが判る。これに対し比較例1では、Si粒子が酸化されることによる充放電効率の低下に起因して、容量維持率が劣ることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明の負極の一実施形態の構造を示す模式図である。

【図2】図1に示す負極を製造する工程を示す工程図である。

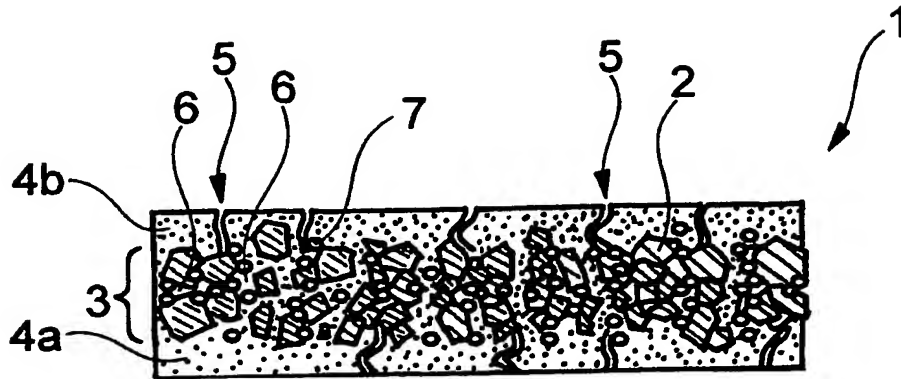
【図3】本発明の負極の別の実施形態の構造を示す模式図である。

【符号の説明】

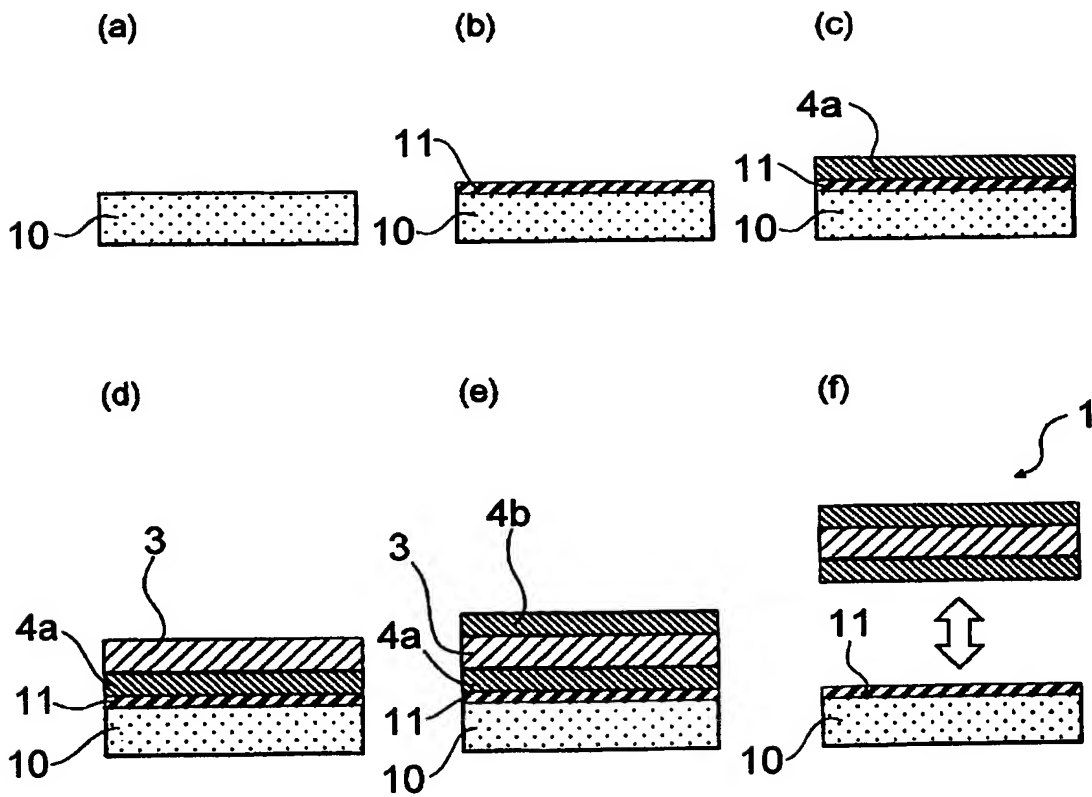
【0072】

- 1 負極
- 2 活物質粒子
- 3 活物質層
- 4 a, 4 b 集電用表面層
- 5 微細空隙
- 6 空隙

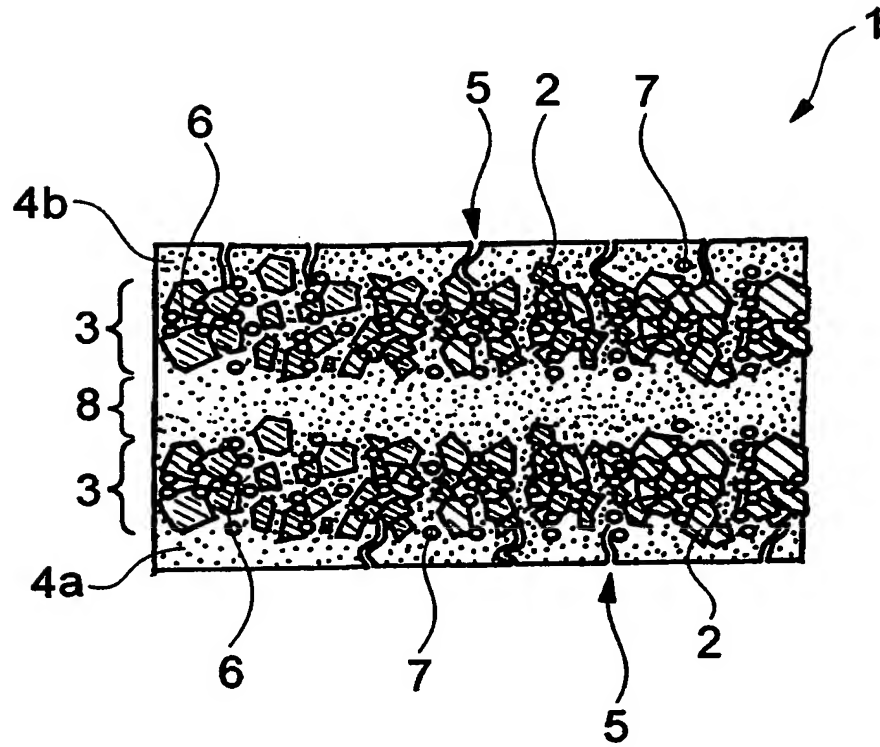
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 充放電を繰り返しても活物質粒子の微細化・微粉化の影響が少なく、充放電効率が改善され、また不可逆容量が低減し、充放電サイクル特性が向上した非水電解液二次電池用負極材料を提供すること。

【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池用負極材料は、Si含有の粒子を含み、粒子全体の平均粒径(D_{50})が $0.1 \sim 10 \mu m$ である。Si含有の粒子は、酸素の濃度が2.5重量%未満で且つ最表面におけるSiの濃度が酸素の濃度の1/2超である。また、本発明の別の負極材料は、前記負極材料におけるSi含有の粒子の表面が金属薄膜で被覆されていることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 9 0 7 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 1 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 月 1 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号

氏 名

三井金属鉱業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.